

06

Атомная и электронная структура поливакансий кислорода в анатазе

© Т.В. Перевалов^{1,2}, Д.Р. Исламов^{1,2}, А.А. Сараев^{2,3}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

³ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: timson@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 26 января 2016 г.

Исследуется обедненный кислородом анатаз с помощью квантово-химического моделирования в рамках теории функционала плотности и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что травление анатаза ионами аргона с энергией 2.4 keV приводит к формированию в кристалле кислородных вакансий и поливакансий с концентрацией порядка 10^{20} cm^{-3} . Установлено, что наиболее энергетически выгодной пространственной конфигурацией поливакансии кислорода является трехмерная цепочка в кристаллографическом направлении [100] либо [010]. Обсуждается возможность поливакансии кислорода в виде цепочки выступать в роли проводящего филамента и участвовать в резистивном переключении.

В настоящее время оксид титана (TiO_2) интенсивно изучается как активная среда для устройств энергонезависимой памяти, основанной на обратимом переключении диэлектрика из высокоомного состояния в низкоомное под действием импульса тока в структуре металл–диэлектрик–металл (МДМ) [1,2]. Наиболее обсуждаемая модель резистивного эффекта основывается на образовании/диссоциации в диэлектрике филамента — проводящей нанопроволоки диаметром 1–10 nm [1,3]. Распространено мнение, что за такую трансформацию структуры диэлектрика ответственны кислородные вакансии [1,3]. Согласно филаментной модели проводящий канал в элементе резистивной памяти формируется за счет выхода и миграции атомов кислорода из узлов решетки в некоторой области диэлектрической пленки. Таким образом, изучение атомной и электронной структуры TiO_2 с вакансионными комплексами из близкорасположенных вакансий кислорода (т.е. поливакансий) с целью установления их способности формировать

упорядоченные структуры и участвовать в резистивном переключении является актуальной задачей.

Дивакансии кислорода, а также электронная структура сильно обедненного кислородом рутила ($r\text{-TiO}_2$) с концентрацией вакансий до 5% рассчитывались в работе [4]. При концентрации вакансий менее 1% дефектная зона остается очень узкой, что не согласуется с экспериментом и говорит о том, что, вероятно, имеет место кластеризация дефектов, т.е. формирование поливакансий. В работе [5] анализ положения вакансий кислорода в $r\text{-TiO}_2$ в плоскости (110) показал, что вакансиям энергетически выгодно выстраиваться в цепочки: одномерную в направлении [110] и двумерную в направлении [001]. Ионы титана, разделяющие вакансии в этих цепочках, формируют проводящий филамент. Можно предположить, что для анатаза ($a\text{-TiO}_2$) будут справедливы аналогичные выводы. Однако слабым местом этой модели является произвол в выборе плоскости (110), в которой создаются вакансии кислорода.

Целью данной работы является изучение атомной и электронной структуры вакансионных комплексов (поливакансий кислорода) в $a\text{-TiO}_2$ методами квантово-химического моделирования и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Моделирование осуществлялось в программном пакете Quantum-ESPRESSO в рамках теории функционала плотности (ТФП) в модели периодических суперячеек [6]. Использовались два типа обменно-корреляционных функционалов (ОКФ): обобщенного градиентного приближения в расчетах оптимизации структурных параметров и релаксации положения атомов в суперячейках с поливакансиями, а также корректно описывающий значение ширины запрещенной зоны TiO_2 гибридный ОКФ B3LYP в расчетах плотности электронных состояний. Использовались суперячейки $a\text{-TiO}_2$ из 96, 144 и 192 атомов. Для моделирования атомной структуры дивакансии кислорода, после удаления первого атома кислорода с последующей релаксацией, второй атом кислорода удалялся по принципу наименьших необходимых для этого энергозатрат: перебирались все возможные варианты расположения второй вакансии и сравнивались энергии ее формирования. Структура тривакансии кислорода определялась аналогично, но уже для фиксированной пары вакансий, и так далее. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) рассчитывались суммированием парциальных плотностей заполненных состояний с весовыми множителями, равными соответствующим значениям сечения фотоионизации [7], и сглаживанием по Гауссу с полушириной 0.8 eV.

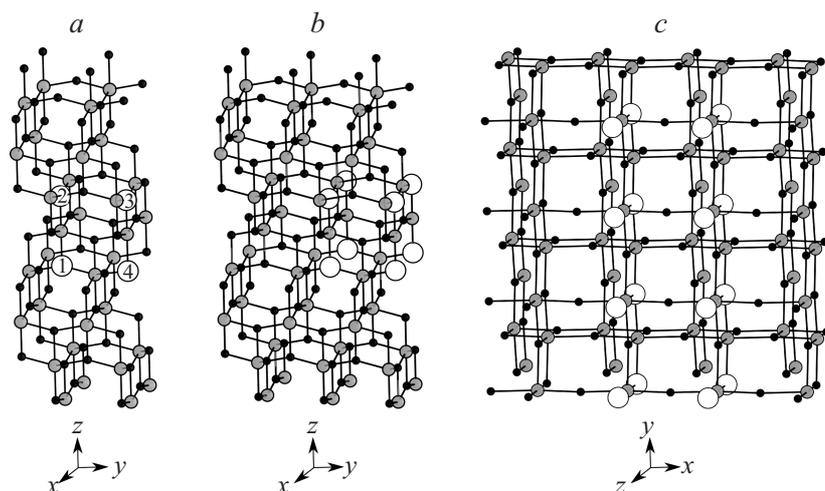


Рис. 1. Суперячейки $a\text{-TiO}_2$ из 96 (*a*), 144 (*b*) и 192 (*c*) атомов. Черным цветом обозначены атомы O, серым — Ti, белым — атомы O, удаляемые для моделирования поливакансий. Цифрами обозначена последовательность удаления.

Экспериментальное исследование электронной структуры $a\text{-TiO}_2$ проводилось на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS, оснащенный рентгеновским монохроматором FOCUS-500, полусферическим анализатором RHOIBOS-150-MCD-9 и источником ионов высокой энергии IQE-11. Использовалось монохроматизированное излучение AlK_α ($h\nu = 1486.74 \text{ eV}$). Спектры записывались до и после травления ионами Ar^+ с энергией 2.4 keV при плотности тока $\approx 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ в течение 5 min. Исследовался нанопорошок анатаза Alfa Aesar.

На рис. 1, *a* представлена идеальная суперячейка $a\text{-TiO}_2$ из 96 атомов с выделенными четырьмя атомами кислорода, которые подвергаются удалению, с указанием последовательности удаления. Для каждой последующей вакансии энергетически выгодно формирование вблизи уже существующих вакансий, однако не максимально близко, а на диаметрально противоположном конце октаэдра. Выделенные атомы кислорода располагаются в вершинах прямоугольника.

Для идеального кристалла $a\text{-TiO}_2$ и структур с одной, двумя, тремя и четырьмя вакансиями кислорода (рис. 1, *a*) рассчитаны РФЭС валентной

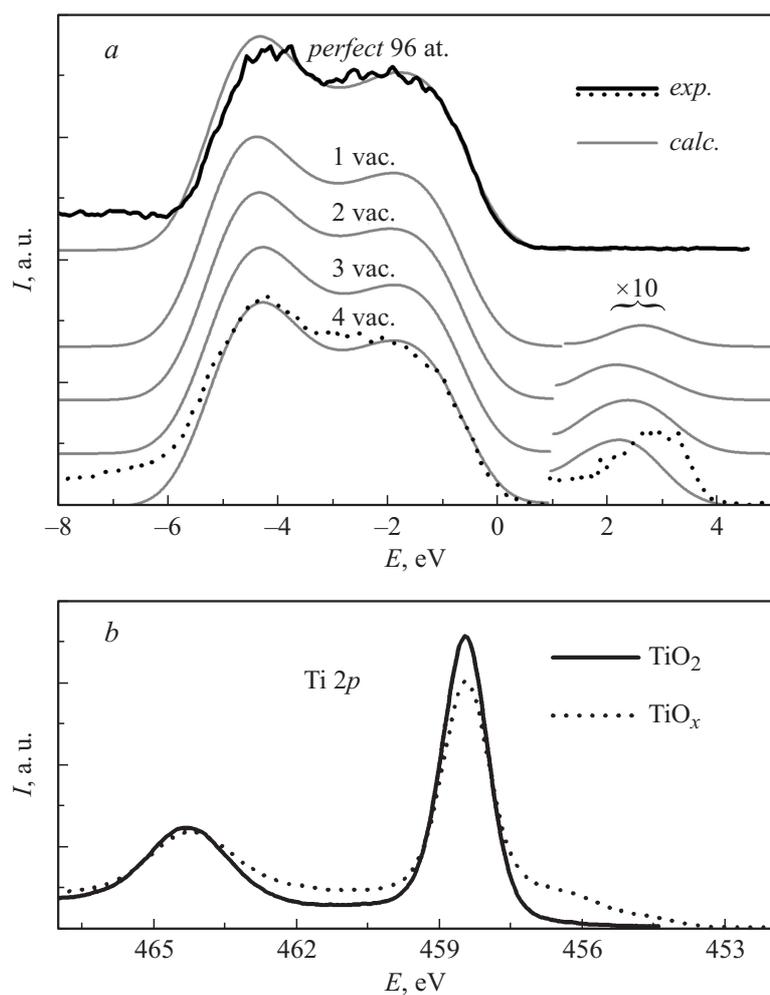


Рис. 2. Экспериментальные РФЭС валентной зоны a -TiO₂ (ноль энергии соответствует краю зоны) (а) и Ti 2*p*-уровня (б) до и после травления Ag⁺ (черные сплошные и штриховые кривые соответственно), а также расчетные РФЭС для a -TiO₂ без дефектов и с одной, двумя, тремя и четырьмя вакансиями кислорода (серые кривые).

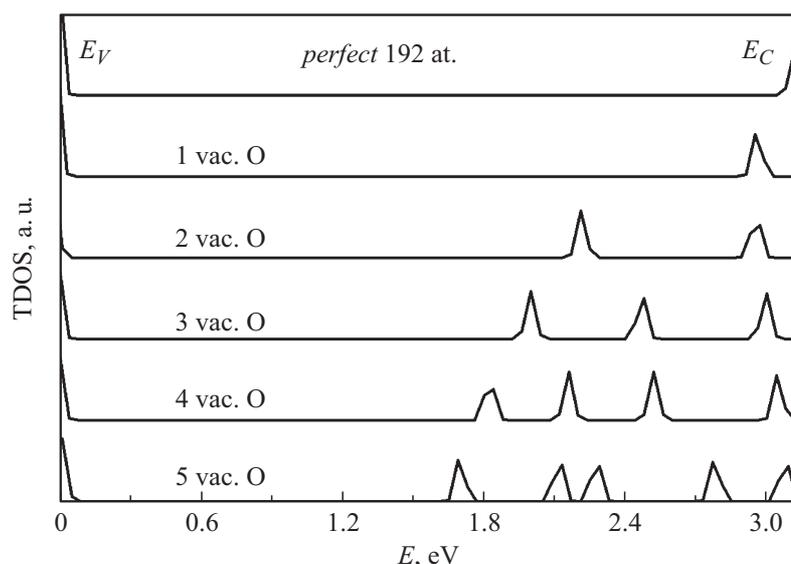


Рис. 3. Фрагменты спектров TDOS, отображающие дефектные состояния в запрещенной зоне, обусловленные наличием одной, двух, трех, четырех и пяти вакансий кислорода в суперячейке α -TiO₂ из 192 атомов. Ноль энергии соответствует положению E_V , верхняя граница энергии — E_C .

зоны, и результаты сопоставлены с экспериментальными РФЭС для α -TiO₂ до и после травления ионами Ag⁺ (рис. 2, *a*). Экспериментальный РФЭС, полученный для стехиометрического анатаза, хорошо согласуется с литературными данными [8], а также хорошо описывается теоретическим спектром. Это свидетельствует о корректности используемой теоретической модели.

Травление α -TiO₂ ионами Ag⁺ приводит к формированию широкого пика с максимумом на 2.9 eV выше потолка валентной зоны. Расчетные спектры α -TiO₂ с вакансиями кислорода демонстрируют аналогичный пик в запрещенной зоне, причем его интенсивность тем больше, чем выше степень кислородного обеднения. Положение максимума расчетного пика в зависимости от размера поливакансии 2.3–2.6 eV несущественно отличается от положения экспериментального пика. Можно заключить, что травление ионами Ag⁺ приводит к формированию в α -TiO₂

обедненного кислородом приповерхностного слоя. Экспериментальный пик РФЭС в запрещенной зоне наилучшим образом описывается теоретическим, полученным в расчете 96-атомной суперячейки a -TiO₂ с четырьмя вакансиями кислорода. Это указывает на концентрацию вакансий кислорода в реальной структуре порядка 10^{20} см⁻³. Независимым доказательством генерации кислородных вакансий в результате травления ионами Ag⁺ является поведение РФЭС основных линий титана Ti 2p (рис. 2, *b*), демонстрирующих появление низкоэнергетического плеча, что свидетельствует об обогащении металлом.

Для выяснения особенностей дальнейшего потенциального роста размера поливакансии кислорода в анатазе использовались суперячейки большего размера: 144 и 192 атомов (рис. 1, *b, c*). 8 атомов кислорода, которые легче всего удалить из 144-атомной суперячейки a -TiO₂, образуют прямоугольный параллелепипед с квадратным основанием, вытянутый вдоль кристаллографической оси [001]. Последующее удаление атомов кислорода наименее энергоемко в направлении [100] либо эквивалентном ему направлении [010]. При произвольном выборе одного из этих направлений дальнейшее увеличение размера поливакансии будет происходить именно в этом направлении (рис. 1, *c*). Таким образом, для анатаза является энергетически выгодным формирование поливакансий кислорода в виде направленной трехмерной цепочки, с диаметром сечения 0.6 nm. Это ставит под сомнение структуру цепочек вакансий кислорода в r -TiO₂, предсказанную в работе [5].

Энергетическая выгодность формирования цепочки вакансий кислорода в a -TiO₂ согласуется с филаментной моделью резистивного переключения диэлектрика. Однако эти цепочки имеют направленность в отсутствие внешнего поля. Направленность роста размера поливакансии в a -TiO₂ естественно объяснить наличием выделенных высокосимметричных направлений. В реальных структурах МДМ слои TiO₂ являются аморфными или поликристаллическими. Однако, поскольку электронная структура твердых тел определяется главным образом сортом атомов, можно предположить, что для аморфного TiO₂ так же, как и для рутила и анатаза, характерна энергетическая выгодность формирования каждой последующей вакансии именно вблизи уже существующих, а внешнее электрическое поле задает направленность роста поливакансии в виде некой цепочки (филамента).

На рис. 3 представлены спектры полной плотности электронных состояний (TDOS) в области энергий от потолка валентной зоны (E_V)

до дна зоны проводимости (E_C), рассчитанные для поливакансий кислорода в 192-атомной суперячейке a -TiO₂. Для простоты интерпретации и наглядности результатов расчеты осуществлялись только для Γ -точки зоны Бриллюэна. Каждое последующее удаление атома кислорода добавляет один уровень в запрещенной зоне. Эти уровни заполнены электронами и распределяются по запрещенной зоне с преимущественной локализацией вблизи дна зоны проводимости. Рост размера поливакансии кислорода в виде цепочки формирует в энергетическом спектре a -TiO₂ широкую дефектную зону, заполненную электронами, которая в конечном итоге пересекается с зоной проводимости. Таким образом, анатаз может приобрести проводимость, которая осуществляется по каналу из ионов титана, разделяющих вакансии в данной цепочке.

В рамках квантово-химического моделирования изучена атомная и электронная структура поливакансий кислорода в анатазе. Продемонстрирована корректность используемой расчетной методики. Установлено, что травление ионами Ag⁺ с энергией 2.4 keV приводит к генерации в a -TiO₂ вакансий (поливакансий) кислорода в приповерхностном слое с концентрацией порядка 10²⁰ см⁻³. Использовалась оригинальная процедура поиска положений атомов кислорода в суперячейках a -TiO₂, которые удаляются для моделирования поливакансий. Установлено, что для a -TiO₂ энергетически выгодно формирование поливакансий в виде трехмерной цепочки с диагональю 0.6 nm. Показано, что эти цепочки вакансий кислорода могут выступать в роли проводящего шунта.

Моделирование осуществлялось на вычислительном кластере Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-32-00119 мол_а.

Список литературы

- [1] Kwon D.H., Kim K.M., Jang J.H., Jeon J.M., Lee M.H., Kim G.H., Li X.S., Park G.S., Lee B., Han S., Kim M., Hwang C.S. // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. P. 148–153.
- [2] Hu C.Q., McDaniel M.D., Posadas A., Demkov A.A., Ekerdt J.G., Yu E.T. // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 4360–4367.

- [3] Bersuker G., Gilmer D.C., Veksler D., Kirsch P., Velli L., Padovani A., Larcher L., McKenna K., Shluger A., Iglesias V., Porti M., Nafria M. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 124 518.
- [4] Yu N.C., Halley J.W. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 4768–4776.
- [5] Park S.G., Magyari-Kope B., Nishi Y. // IEEE Electron Device Lett. 2011. V. 32. P. 197–199.
- [6] Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I. et al. // J. Phys. Cond. Matt. 2009. V. 21. P. 395 502.
- [7] Scofield J.H. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. V. 8. P. 129–137.
- [8] Sanjines R., Tang H., Berger H., Gozzo F., Margaritondo G., Levy F. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 2945–2951.